

**Highly transparent, stable polymer-glass optical composites - comprise
meso-porous monolithic, oxide-glass objects with the pores contg. polymer
(s) of monomers with condensable and polymerisable gps**

Patent number: DE4225952
Publication date: 1994-02-10
Inventor: FRANKE GEORG (DE); SCHUBERT RALPH (DE);
KAPS CHRISTIAN (DE)
Applicant: UNIV SCHILLER JENA (DE)
Classification:
- **international:** G02B1/00; G02F1/35; C08F292/00; C08G83/00;
C03C14/00; C08F292/00; C08F220/28; C08F220/12;
C08F230/08; G01N27/26; G01N21/00
- **european:** C03C14/00; G02B1/00; G02F1/361F4
Application number: DE19924225952 19920806
Priority number(s): DE19924225952 19920806

[Report a data error here](#)

Abstract of DE4225952

Highly transparent optical composites with good long-term stability are claimed (I). (I) consist of mesoporous, monolithic, oxide-glass objects (pore dia. 3-10 nm) contg. one or more organic polymers with refractive index nD,Mon20 = 1.46 +/- 0.04, in which at least one monomer is bonded by means of at least one condensable and/or polymerisable gp. separated from one another by at least 7 single covalent bonds. USE/ADVANTAGE - Used in linear and non-linear optical applications (steep-edge filter materials and optical materials with intensity-dependent transmission or extinction), in discrete, optically-integrated components, and also in optical chemical sensors for ambient gaseous or liq. media, in discrete fibre-optic or integrated-optical form. The invention provides transparent, stable, polymer-glass composites contg. a variety of active components for selected (non)linear optical effects from the UV-VIS to the NIR range. Components such as non-oxide semiconductor nanocrystals and heat-sensitive organic dyes can be embedded in the substrate pores in a stable manner by means of the polymer. The composites have good dimensional stability and temp. cycling stability, and can be processed by high-precision optical techniques and microstructuring etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑰ Offenlegungsschrift
⑯ DE 42 25 952 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
G 02 B 1/00

G 02 F 1/35
C 08 F 292/00
C 08 G 83/00
C 03 C 14/00
// (C08F 292/00,
220-28)C08F 220-12,
230-08,G01N 27/26,
21/00

⑯ Anmelder:
Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743 Jena, DE

⑯ Erfinder:
Franke, Georg, O-5300 Weimar, DE; Schubert,
Ralph, O-4090 Halle-Neustadt, DE; Kaps, Christian,
O-6900 Jena, DE

⑯ Hochtransparente langzeitstabile optische Komposite-Körper

DE 42 25 952 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 93 308 066/202

8/48

DE 42 25 952 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft hochtransparente, langzeitstabile optische Composite-Materialien auf der Basis von mesoporösen Oxidglassubstraten, welche organische Polymere und verschiedene optisch wirksame Komponenten enthalten.

Diese Composite-Materialien sind für den Einsatz auf dem Gebiet der linearen und nichtlinearen Optik (Steilkanten-Filtermaterial bzw. optisches Material mit intensitätsabhängiger Transmission oder Extinktion) in diskreten, aber auch integriert-optischen Bauelementen geeignet. Darüberhinaus gestaltet die Erfindung auch die Realisierung von wellenoptischen, chemischen Sensoren für das umgebende gasförmige oder flüssige Medium in diskreter faseroptischer oder auch in integriert-optischer Form.

Optische Materialien für den skizzierten Einsatz müssen mehrere Bedingungen erfüllen:

- hinreichende optische Transparenz
- Gehalt an optisch wirksamen Komponenten für Anwendungen im Spektralbereich UV-VIS bis NIR (lineare und nichtlineare optische Effekte)
- Langzeistabilität gegen Atmosphären bzw. bei gewöhnlichem Temperaturwechsel
- Möglichkeit zur Mikrostrukturierung von monolithischen optischen Körpern, d. h. zum Realisieren von integriert-optischen Strukturen mit erhöhter Brechzahl zum Zwecke der Lichtführung bzw. von lokalen Bereichen mit optimaler Wechselwirkung des geführten Lichtes mit dem angrenzendem Medium (Superrat: Gas, Flüssigkeit, Lösung) für sensorische Zwecke
- Formbeständigkeit und feinoptische Bearbeitbarkeit.

Das reaktive Abscheiden von Halbleitermikrokristallen als optisch wirksames Partikel in porösen Gläsern ist ein bekanntes Verfahren zur Erzeugung von Kantenfiltermaterial im UV-VIS-Bereich, welches zugleich eine sättigbare Absorption (nichtlinearer Effekt) aufweist (N.F. BORRELLI und J.C. LUONG, SPIE Vol. 866, Mat and Technol. for Opt. Commun. (1987), S. 104 oder JP 03,109,236).

Ebenso sind Versuche beschrieben, um in porösen Gläsern organische Farbstoffe einzuführen und im mehr oder weniger mit Lösungsmitteln behafteten Zustand die Laser-Lichtemission anzuregen (G.B. Altsuler et al., Kvantovaja elektronika 10 (1983) 1222 und 12 (1985) 1094).

Insgesamt verbleibt jedoch die geringe optische Transmission solcher poröser Materialien infolge der Brechzahlendifferenz zwischen Glasgerüst (Kieselglas: 1,46) und Pore (Luft: 1,00) als nachteilige Eigenschaft insbesondere bei größeren Gläsdicken bestehen. Deshalb hat es nicht an Versuchen gefehlt, durch Einbringen von Polymeren geeigneter Brechzahl die optische Transparenz zu erhöhen. So konnten aber durch Polymethylmethacrylat-Verfullung einer 1 mm dicken porösen Glasprobe bei einer Wellenlänge $\lambda = 550$ nm nur Transmissionswerte unter 70% erreicht werden (F.M. Alev et al., Vyskomolekuljarnaya soedinjenija 29 (1987) 3223). Ebenso lässt z. B. das Auspolymersieren mit Tricyclodecyl-methacrylat die für Methacrylate in Kieselgläsern typischen Reststreuung erwarten, wodurch die Transparenz in nur ungünstigem Maße verbessert werden kann (JP 03,97,639; s. auch Polymethine in JP 63,241,527).

Andererseits wurden im Patent EP 22 87 093 A2 optische Composite beschrieben, die durch Einführen von verschiedenen Oligo- bzw. Polymeren mit Molekulargewichten kleiner als 1000 hergestellt wurden und auf Grund großer delokalisierten π -Elektronensysteme ein nichtlineares optisches Verhalten ($\chi^{(2)}$ - oder $\chi^{(3)}$ -Effekte) zeigen. Solche, relativ kleinen Polymere bedingen eine begrenzte Langzeistabilität mit merklich abnehmender optischer Transparenz.

Auch festhaltende Polymer-Glasverbunde wie sie von Poly siloxanen oder Polybutadienepoxidinen bekannt sind (L.U. Deschler et al. Angew. Chem. 98 (1986) 237, G. Heublein et al. Makromol. Chem. 190 (1989) 9) führen in mesoporösen Oxidgläsern (Porendurchmesser: $3 < d < 10$ nm) nur zu getrübten Produkten. Ebenso ist der Eintreibungsfehler zu beobachten, wenn geschmolzen Alkane in porösen Gläsern plastisch erstarrt oder auch Monomere wie Styrol auspolymersieren.

Auch Sol-Gelprozesse (L.C. Klein et al. J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 97, Polym. Progr. 32 (1991) 519) kommen zur Herstellung von den zu entwickelnden anorganisch-organischen Kompositen nicht in Frage.

Sol-Gel-Technologien zur Bildung monolithischer optischer Körper zeichnen sich weiterhin durch das nachteilige Entstehen verschiedener Nebenprodukte wie Alkohole und Wasser aus, weswegen sich auch zur Mesoporenfüllung grundsätzlich die Polykondensationsreaktion als alleiniger Reaktionstyp ausschließt.

Für die Verwendung von mesoporösen monolithischen Oxidgläsern als Substrate für die zu entwickelnden optischen Composite-Körper sprechen jedoch wiederum verschiedene Lösungsvarianten zur Erzeugung von Brechzahlverteilungen durch lokale Füllprozesse (US-P 4,183,620; US-P 4,816,376).

Aufgabe der Erfindung ist es, licht-transparente, langzeitstabile optische Composite mit wirksamen Komponenten für ausgewählte optisch lineare und nichtlineare Effekte im weiten Spektralbereich vom UV-VIS bis NIR zu entwickeln, die zugleich eine hinreichende Formstabilität und die Möglichkeit zur feinoptischen Bearbeitung sowie zur Mikrostrukturierung und Ausbildung von sensorischen Materialbereichen zulassen. Dieses Gesamtbild von Anforderungen ist nur durch die Verwendung von monolithischen optischen Substratkörpern zu erfüllen.

Aufgabe der Erfindung ist es also, monolithische Substrate aus mesoporösen Oxidgläsern, die eine Vielfalt an optisch wirksamen Komponenten enthalten können, so mit speziellen Polymeren auszufüllen, daß ein hochtransparenter Composite-Körper mit hinreichender Langzeitstabilität und Temperaturwechselbeständigkeit entsteht. Nur auf diese Weise wäre es möglich, die Vorteile der Präparationsvielfalt der optisch wirksamen Komponenten unter milden Bedingungen ("Soft Chemistry": $T < 200^\circ\text{C}$ für reaktive Abscheidung von anorganischen Halbleiterpartikeln oder für eine optimale Einbettung von organischen Farbstoffmolekülen) mit den Vorteilen eines monolithischen Glaskörpers (Formbeständigkeit, Mikrostrukturierbarkeit) zu verbinden.

Erfnungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein mesoporöser monolithischer Oxidglaskörper mit einem oder mehreren organischen Polymeren der Brechzahl $n_{D,\text{Mo}^{20}} = 1,46 \pm 0,04$ in spezieller Weise reaktiv ausgefüllt ist. Unerwartet hohe optische Transparenzen und chemische Stabilitäten zeigen sich, wenn der Porenraum mit Polymeren verfüllt wird, welche durch Kondensations- und Polymerisationsreaktionen in einem Mehrstufenprozeß entstanden sind und sich darüber hinaus durch eine hinreichende mechanische Flexibilität des verzweigten Polymerkettensystems auszeichnen.

Das Mesoporenssystem kann je nach Verwendungszweck des optischen Komposite-Körpers vorteilhaft verschiedene, optisch wirksame Komponenten wie nichttoxische Halbleiter-Nanokristalle oder auch thermisch empfindliche organische Farbstoffe enthalten, die langzeitstabil – bei zugleich hoher optischer Grundtransparenz – mittels der Polymere eingebettet sind. Die erfungsgemäß Lösung erlaubt die Optimierung der energetischen Wechselwirkung zwischen der optisch wirksamen Komponente und dem Substratbett (Porenwand, Polymer) entsprechend dem zu nutzenden optischen Effekt. Durch lokale Unterschiede im Anteil von Polymeren und optisch wirksamen Komponenten ist eine Mikrostrukturierung in der Oberfläche eines Komposite-Körpers möglich.

Mit den erfungsgemäßen hochtransparenten, langzeitstabilen Komposite-Körpern ist es möglich, weit über den gegenwärtigen Stand der Technik hinausgehend in diskreten und auch integriert-optischen Bauelementen die Vielfalt optischer Eigenschaften von anorganischen Halbleiterpartikeln oder gelösten organischen Farbstoffen technisch zu nutzen.

Das Wesen der Erfindung soll an folgenden Ausführungsbeispielen erläutert werden. Die mesoporösen Oxidglaskörper mit Poredurchmesser von 4 bis 10 nm wurden nach dem bekannten Vykor-Verfahren (E.M. Nordberg, J. Amer. Ceram. Soc. 27 (1944) 299; F. Jankowski und W. Heyer; Poröse Gläser, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982), aus Gläsern des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ hergestellt. Die Proben wurden nach dem Extrahieren der Natriumboraphase in destilliertem Wasser ausgekocht und bei 80°C 2 Stunden getrocknet.

In Tabelle I sind unter Bezeichnung 1 bis 8 Beispiele für die erfungsgemäßen hochtransparenten, langzeitstabilen optischen Komposite-Materialien zusammengestellt. Außer im Ausführungsbeispiel 5 wurden stets mesoporöse Körper mit folgenden Daten verwendet: Poredurchmesser ($6 \pm 0,5$) nm; BET-Oberfläche (100 ± 10) m^2/g ; Porenvolumen ($0,15 \pm 0,005$) cm^3/g . Im Beispiel 5 waren die Proben durch 4 nm, 140 m^2/g und 0,17 cm^3/g gekennzeichnet.

Die Figuren I bis III geben experimentelle Transmissionsspektren von einigen erfungsgemäßen Komposite-Materialien im UV-VIS- bzw. NIR Spektralbereich wieder (Zahlen entsprechen den Ausführungsbeispielen in Tab. I; l = Probendicke). In den Figuren IV und V sind die an den Ausführungsbeispielen 6 und 8 gemessenen relativen Erhöhungen der Transparenz bei Vergrößerung der Laser-Intensität ($\lambda = 615$ nm) dargestellt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1*i*

Erfindungsge- mäß Kompo- nenten und Handhabung	Ausführungsbeispiel			
	1	2	3	4
Einfügen der optisch wirksamen Komponente	---	---	---	Ammoniakalische Lsg. von Cd ²⁺ und S ₂ O ₈ ²⁻ , im Molverhältnis 1:15, Penetration unter Eiskühlung •Thermische Zersetzung: 70 °C •Ausköchen mit dest. H ₂ O •Trocknung; 80 °C; 2 h
Modifizierung der Poren- Innenwand	NAOPTS-Dampf 100 °C; 1h (reduzierter Druck: 1 kPa)	NAOPTS-Dampf 100 °C; 1h (reduzierter Druck: 1 kPa)	NAOPTS-Dampf 100 °C; 1h (reduzierter Druck: 1 kPa)	TEGMA mit BME (mit 10 tigter NaOH ausgeschüttelt, vakuumdestilliert, 25 °C •Kopolymerisation: 25 °C; 15 min; UV-Hg-Lampe
Ausfüllen des Restporen- volumens	---	---	---	NAOPTS mit DBPO wie bei Bsp. 3 •Vakuum-Tränkung: 25 °C •Polymerisation: 25 °C; 15 min;
Nachbehand- lung	---	---	---	•Abtöpfung mit etwa 1 K/min Bezug zu Fig.

Fig. I

Fig. II

Erfindungsge- mäße Komponenten und Handhabung	Ausführungsbeispiel					Fig. III	Fig. V
	5	6	7	8			
Einbringen der optisch wirkenden Komponente	wäßrige $\text{CdCl}_2\text{-Lsg.}$ (0,1 molar)	kaltgekühlte Lsg. von Dispersionsrot in Essigsäureethylester	a) wäßrige $\text{CdCl}_2\text{-Lsg.}$ (0,1 molar), b) wäßrige $\text{BONO}_3\text{-Lsg.}$ (0,1 molar). In 3-molare HCl.	a) wäßrige $\text{CdCl}_2\text{-Lsg.}$ (0,1 molar), b) wäßrige $\text{BONO}_3\text{-Lsg.}$ (0,1 molar). In 3-molare HCl.			
•Tränkung: 80°C; 2h			•Tränkung: 80°C; 2h				
•H ₂ S-Gasbehandlung: feucht, 2h	•Tränkung	•Tränkung: 80°C; 2h	•Tränkung: 80°C; 2h	•Tränkung: 80°C; 2h	•Tränkung: 80°C; 2h	•Tränkung: 80°C; 2h	•Tränkung: 80°C; 2h
•Ausköchen mit dest. H ₂ O							
•Trocknung: 80°C; 2h							
Modifizierung der Poren-Innewand	wie bei Bsp. 2	wie bei Bsp. 3	TEGMA mit DBPO	---	---	---	---
Ausfallen des Bestporosen-volumens			•Vakuum-Tränkung	---	---	---	---
Nachbehandlung Bezug zu Fig.			•Polymerisation: 120 °C; 1h				

Patentansprüche

- Hochtransparenter, langzeitstabilier optischer Komposite-Körper, dadurch gekennzeichnet, daß ein mesoporöser monolithischer Oxidglaskörper (P orendurchmesser: $3 \text{ nm} < d < 10 \text{ nm}$) ein oder mehrere organische Polymere der Brechzahl $n_{\text{PMon}}^{20} = 1.46 \pm 0.04$ enthält, wovon mindestens ein Monomer über mindestens eine kondensationsfähige und eine polymerisationsfähige Gruppe eingebunden ist, deren intramolekularer Abstand durch wenigstens sieben kovalente Einfachbindungen realisiert ist.
- Komposite-Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein zusätzlich eingeführtes Monomer über mindestens zwei polymerisationsfähige Gruppen eingebunden ist.
- Komposite-Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein zusätzlich eingeführtes Monomer

60

65

Erläuterungen
 MAOPPS: Methacrylsäure-oxypropyl-trimethoxysilan
 n-BMA: n-Butyl-methacrylat
 TEGMA: Triethylenglykol-dimethacrylat

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DBPO: Dibenzoyl-peroxid
 BME: Benzoin-methylether

Fig. III
 Fig. II, V

Fig. V

über mindestens eine polymerisationsfähige Gruppe eingebunden ist und mindestens eine Seitenkette einer Mindestmolmasse von 100 g/mol enthält.

4. Komposite-Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im verzweigten Mesoporesystem eine optisch wirksame Komponente eingebracht ist.

5. Komposite-Körper nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die optisch wirksame Komponente ein nichttoxisches Chalkogenid-Partikel ist und eine Absorptionssteilkante sowie nichtlineare optische Effekte im Spektralbereich VIS-NIR aufweist.

6. Komposite-Körper nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die optisch wirksame Komponente ein organischer Farbstoff ist und die für bestimmte Farbstofflösungen vorteilhaften optischen Eigenschaften wie eine Absorptionssteilkante sowie nichtlineare optische Effekte im Spektralbereich UV-VIS aufweist.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

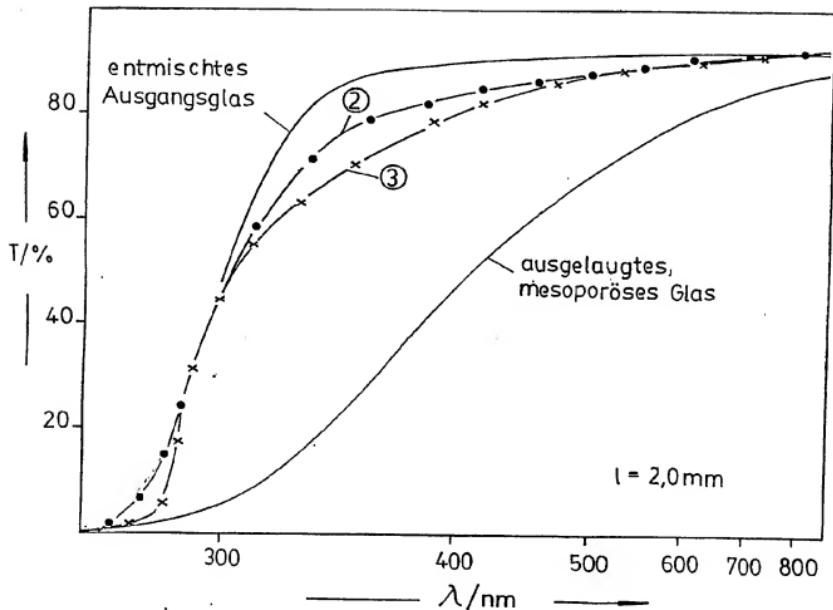


Fig. I

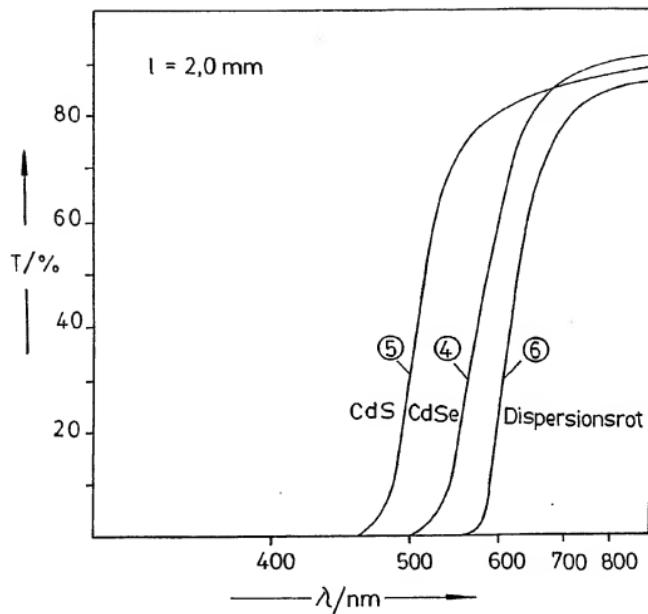


Fig. II

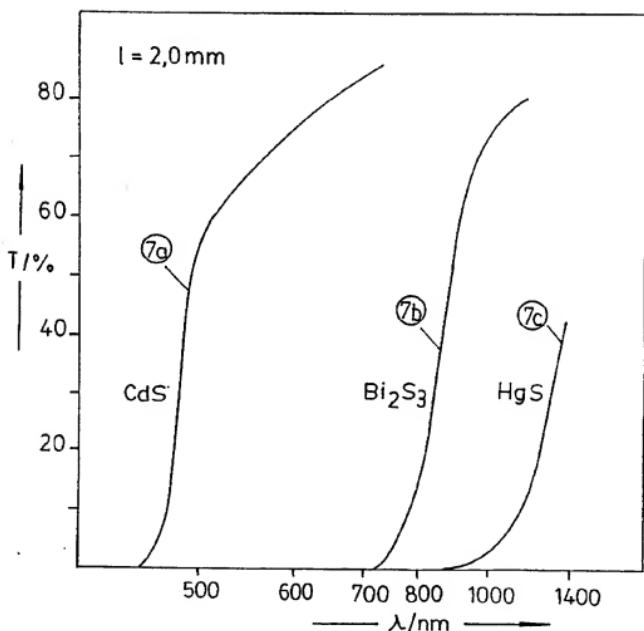


Fig. III

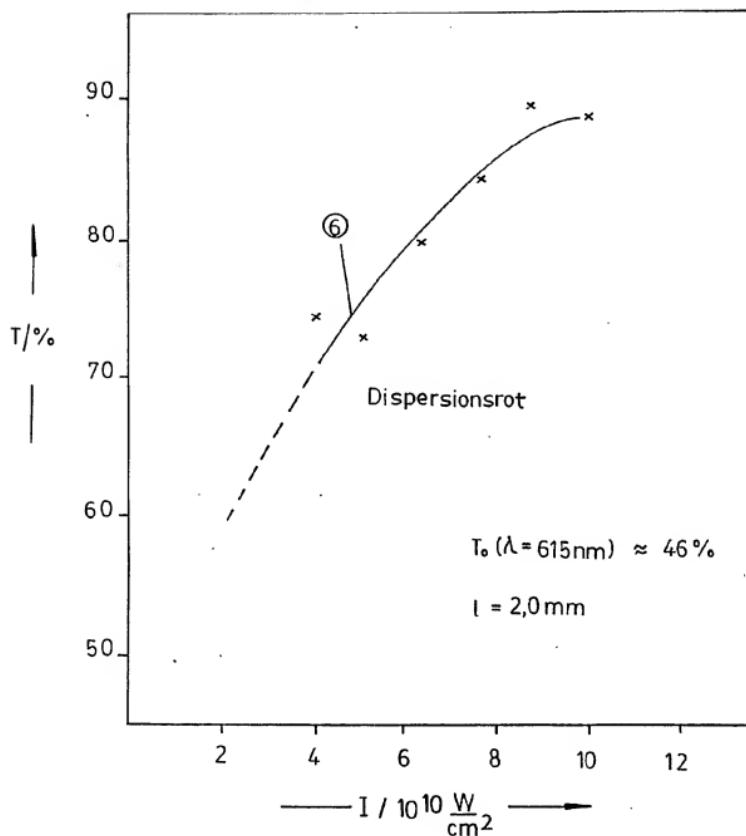


Fig. IV

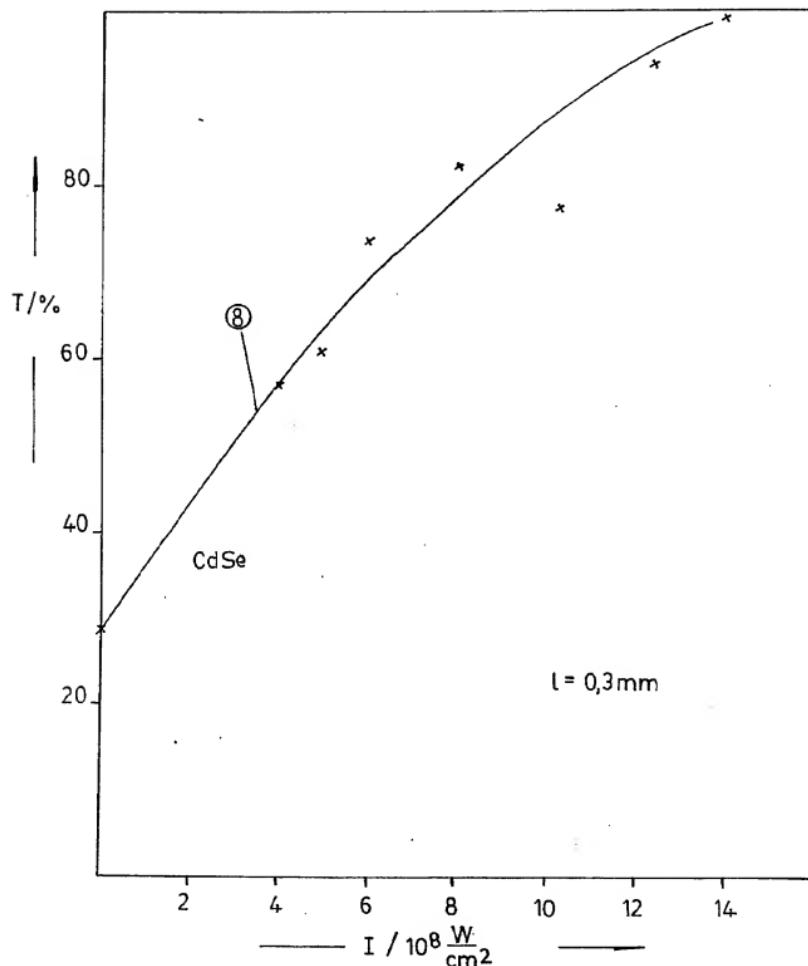


Fig. V

308 066/202